

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-22.

N° 3.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS

PROPYLÉS ET ISOPROPYLÉS

DU MERCURE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 5 janvier 1922

PAR

Marcel GORET

PHARMACIEN MAJOR DE 2^e CLASSE
ANCIEN INTERNE EN PHARMACIE DES HÔPITAUX DE PARIS

JURY { MM. BÉHAL, Président;
DELEPINE, Professeur;
DAMIENS, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1921

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-22.

N° 3.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS

PROPYLÉS ET ISOPROPYLÉS

DU MERCURE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le 5 janvier 1922

PAR

Marcel GORET

PHARMACIEN MAJOR DE 2^e CLASSE

ANCIEN INTERNE EN PHARMACIE DES HÔPITAUX DE PARIS

JURY { MM. BÉHAL, Président;
DELEPINE, Professeur;
DAMIENS, Agrégé.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

—
1924



FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Doyen, O. ✱, ☉ I.
RADAIS, Assesseur, ✱, ☉ I.
G. DURSENT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I Botanique générale.
Membre de l'Institut.
VILLIERS, ✱, ☉ I Chimie analytique.
H. GAUTIER, ✱, ☉ I Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ☉ I Cryptogamie.
BÉHAL, C. ✱, ☉ I Chimie organique.
Membre de l'Institut.
PERROT, O. ✱, ☉ I Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, ☉ I Zoologie.
BERTHELOT, ☉ I Physique.
Membre de l'Institut.
GRIMBERT, ✱, ☉ I Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I Pharmacie chimique.
DELÉPINE, ✱, ☉ I Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ☉ I Toxicologie.
BOUGAULT, ☉ I Pharmacie galénique.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I.
Professeur honoraire : M. MOUREU, C. ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS :

MM. TASSILLY, ✱, ☉ I., Minéralogie.
Marc HONNORAT, ✱, ☉ I., Législation et déontologie pharmaceutiques.
GUÉRIN, ☉ I., Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ☉ I.	MM. LUTZ, ☉ I.
DAMIENS.	GORIS, ✱, ☉ I.
TASSILLY, ✱, ☉ I.	LAUNOY, ✱, ☉ I.
GUÉRIN, ☉ I.	HÉRISSEY, ✱, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I Chimie générale.
COUSIN, ☉ I Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I Micrographie.
LEROUX, ☉ I Physique.
DEVAL, ☉ I Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ☉ I Travaux généraux de 4^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ☉ I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ☉ I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage respectueux.

A MONSIEUR M. TIFFENEAU

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PHARMACIEN DE L'HÔPITAL BOUCICAUT

Témoignage de reconnaissance et d'entier dévouement.



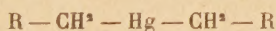
Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR QUELQUES DÉRIVÉS PROPYLÉS ET ISOPROPYLÉS DU MERCURE

INTRODUCTION

En série aliphatique, les seuls composés organiques du mercure préparés jusqu'ici au moyen de la méthode de Frankland ont été obtenus avec les dérivés halogénés des alcools primaires. C'est ainsi que l'on a décrit le diméthylmercure, le diéthylmercure [Buckton ⁽¹⁾], [Frankland ⁽²⁾], le dipropylmercure [Cahours ⁽³⁾], [Schtscherbakoff ⁽⁴⁾], le dibutylmercure [J. Tiffeneau ⁽⁵⁾], le diisobutylmercure ⁽⁵⁾, le diisoamylmercure [Frankland et Duppa ⁽⁶⁾], enfin le dioctylmercure [Eichler ⁽⁷⁾].

Tous ces composés répondent à la formule générale :



dans laquelle le reste $- CH^3 - R$ est un radical primaire.

1. BUCKTON (G. B.) : *Chemical Gazette*, t. XVI, janvier 1858, p. 117; juin 1858, p. 415.

2. FRANKLAND : *Roy. Soc. London. Philos. Transact.*, t. CXLIX, p. 401; 3 mars 1859.

3. CAHOIRS (A.-T.) : *C. R. Ac. Sc.*, t. LXXVI, p. 233 et 748.

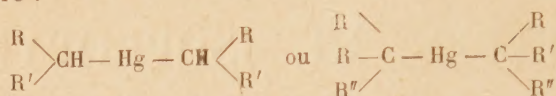
4. SCHTSCHERBAKOFF : *Jl. Soc. Ch. Phys. Russe*, t. XIII, p. 353 (1881).

5. TIFFENEAU (Jules) : *Bull. Sc. Pharm.*, t. XXVIII, p. 65, février 1921.

6. FRANKLAND et DUPPA : *Jl. Chem. Soc.*, t. XVI, p. 420 (1863); L. W. JONES : *Jl. Am. Chem. Soc.*, t. XL, pl. 1269 (1918).

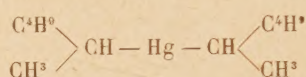
7. EICHLER (E.) : *D. Chem. Ges.*, t. XII, p. 1880 (1879).

Aucun composé aliphatique du mercure à radical secondaire ou tertiaire :



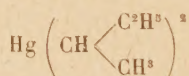
ne semble avoir été obtenu jusqu'ici par la méthode classique rappelée ci-dessus et consistant dans l'action de l'amalgame de sodium sur les dérivés halogénés aliphatiques.

Frankland lui-même, l'auteur de cette méthode, a bien tenté d'obtenir le composé secondaire ⁽¹⁾



par l'action de l'amalgame de sodium sur l'iodure d'hexyle de la mannite, mais les résultats ont été négatifs.

Il ne semble pas cependant que la solution du problème soit impossible, car on connaît de nombreux composés aromatiques de mercure, dans lesquels le métal est fixé à un carbone tertiaire ⁽²⁾ et, de même, certains dérivés dans lesquels le métal est relié à un carbone secondaire non saturé ⁽³⁾. Dans la série aliphatique elle-même, Tafel ⁽⁴⁾ est parvenu à préparer un dérivé organique du mercure à radical secondaire : le mercure butyle secondaire



par réduction électrolytique de la méthyléthylcétone en solution sulfurique avec une cathode de mercure.

Tout récemment encore, MM. M. TIFFENEAU et E. GANNAGE ⁽⁵⁾ ont montré que l'on peut obtenir des composés du mercure à radical secondaire en faisant agir l'amalgame de sodium sur les bromures des alcools hydrocycliques (cyclohexanol et méthylcyclohexanol), alors qu'antérieurement Koursanof, en employant

1. FRANKLAND : *Journ. of Chem. Soc.*, t. I, p. 422.

2. OTTO et DREHER : *Liebigs Annalen*, t. CLIV, p. 83 (1870).

3. DIMROTH : *D. Chem. Ges.*, t. XXXI, p. 2454 (1888).

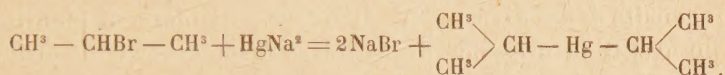
4. TAFEL : *D. Chem. Ges.*, t. XXXIX, p. 3626 (1906).

5. M. TIFFENEAU et E. GANNAGE : *B. Sc. Pharmacol.*, t. XXVIII, p. 7 (1924).

l'iodure de cyclohexyle, n'a pu réaliser l'obtention du composé organo-mercuriel correspondant.

On pouvait donc espérer pouvoir préparer régulièrement les composés aliphatiques du mercure, mais très probablement à condition de recourir aux bromures d'alcoyle secondaires et non aux iodures correspondants.

Ces prévisions se sont réalisées. En faisant agir l'amalgame de sodium sur le bromure d'isopropyle, on obtient régulièrement, quoique avec des rendements assez faibles, le diisopropylmercure,



Ce dérivé mercurique à chaîne ramifiée se présente comme ses isomères ou homologues à chaîne linéaire. C'est un liquide très dense et très réfringent, entraînable à la vapeur d'eau et dont l'odeur, quoique moins caractéristique, rappelle celle des autres termes de la série. Sa stabilité est moindre que celle de son isomère non ramifié, le dipropylmercure; tandis que ce dernier peut être distillé à la pression ordinaire, le diisopropylmercure ne peut être distillé que dans le vide.

Au point de vue chimique, ce nouveau dérivé organo-mercurique présente les mêmes réactions que les autres dérivés connus; notamment, il fait la double réaction avec les sels halogénés du mercure ou solution alcoolique pour donner des composés mixtes du type $\text{X} - \text{Hg} - \text{CH}(\text{CH}^3)_2$; quant à ces dérivés ils conduisent par l'action de l'oxyde d'argent à l'hydrate $\text{OH} - \text{Hg} - \text{CH}(\text{CH}^3)_2$ avec lequel on peut préparer tous les sels correspondants.

A l'occasion de ce travail, je me suis astreint à reprendre l'étude du dipropylmercure. Ce composé avait déjà été obtenu en 1873 par Cahours⁽¹⁾, qui le décrivait bouillant à 189°-191° à la pression ordinaire. Ultérieurement, en 1884, Schtscherbakoff⁽²⁾, qui avait également étudié le dipropylmercure, attribuait à ce corps un point d'ébullition notablement inférieur : 181°-182°. Par le calcul, en prenant la moyenne entre les points

1. CAHOURS : *Loc cit.*

2. SCHTSCHERBAKOFF : *Loc. cit.*

d'ébullition du dibutylmercure (223°-224°) et du diéthylmercure (159°-160°), on trouve le chiffre de 191°.

J'ai constaté que le dipropylmercure bout en réalité, comme l'a observé Cahours, vers 189°-191°, mais qu'il se forme dans la réaction, une certaine quantité de produits à points d'ébullition un peu inférieurs, si bien qu'au cours de la rectification du produit brut, on obtient de 180° à 188° des fractions, moins importantes il est vrai que la fraction principale 188°-191°, mais qui dénotent l'existence d'une impureté que je n'ai pas pu déterminer.

La densité de ces diverses fractions est sensiblement identique, ce qui exclut la présence de carbures formés par condensation au cours de la réaction.

L'étude des chlorures mixtes, préparés au moyen des mêmes fractions, a montré qu'il n'existe dans celles-ci qu'un seul dérivé organique du mercure, car elles donnent le même dérivé halogéné $X - Hg - CH^1 - CH^2 - CH^3$.

Ces dérivés halogénés mixtes avaient déjà été obtenus par Cahours, mais leur point de fusion et leur solubilité n'avaient pas été déterminés; j'ai donc complété l'étude de ces quelques dérivés.

Pour l'étude de tous ces corps et la description de leurs propriétés j'ai adopté le plan ci-contre.

PLAN

INTRODUCTION.

Chapitre premier. — Dipropylmercure (Mercurepropyle) et ses dérivés.

§ 1. — Dipropylmercure : Préparation. Propriétés.

§ 2. — Hydrate de mercure propyle.

§ 3. — Dérivés halogénés du mercurepropyle.

Chlorure de mercurepropyle.

Bromure de mercurepropyle.

Iodure de mercurepropyle.

Chapitre 2. — Diisopropylmercure (Mercureisopropyle) et ses dérivés.

§ 1. — Diisopropylmercure. Préparation. Propriétés.

§ 2. — Hydrate de mercure isopropyle.

§ 3. — Dérivés halogénés de l'isopropylmercure.

Chlorure de mercureisopropyle.

Bromure de mercureisopropyle.

Iodure de mercureisopropyle.

CONCLUSIONS.

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je prie M. le professeur Béhal, qui me fait le grand honneur de présider ma thèse, de vouloir bien agréer l'expression de ma profonde admiration et de mes sentiments très respectueux.

Il m'est tout particulièrement agréable de pouvoir remercier ici M. le professeur agrégé Tiffeneau qui a bien voulu m'indiquer le sujet de cette thèse et qui m'a prodigué sans compter ses conseils et ses encouragements. Je lui garde une profonde reconnaissance et une très vive affection.

CHAPITRE PREMIER

Dipropylmercure et ses dérivés.

§ 1. — DIPROPYLMERCURE.

Syn. : *Mercurepropyle*.



P. M. = 296.

Le dipropylmercure a été étudié pour la première fois en 1873, par Cahours, qui l'a obtenu, suivant la méthode de Frankland, par l'action de l'amalgame de sodium très dilué (1 ‰) sur l'iodure de propyle. Cahours a fait une étude très détaillée de ses propriétés. En 1881, Schtscherbakoff a également préparé le dipropylmercure par le même procédé, mais il décrit ce composé comme bouillant à 181°-182°, alors que Cahours avait indiqué 189°-191°. On verra plus loin que c'est ce dernier chiffre qui est le plus exact. Schtscherbakoff n'a d'ailleurs préparé aucun dérivé du dipropylmercure, tandis que Cahours a fait une étude systématique de tous les dérivés du type XHgC^3H^7 .

Préparation du dipropylmercure. — D'après la méthode de Frankland, on fait réagir l'amalgame de sodium sur l'iodure ou sur le bromure de propyle en présence d'un peu d'éther acétique comme catalyseur.

Dans un flacon résistant susceptible d'être placé sur un appareil à agitation, on introduit 2 kilogrammes d'amalgame de sodium à 7 ‰; puis, soit en une seule fois, soit en plusieurs additions successives, on ajoute environ 120 grammes de bromure de propyle, c'est-à-dire un léger excès. On ajoute de

l'éther acétique (12 grammes) soit le $\frac{1}{10}$ de la quantité de bromure et on met en marche l'agitateur. Après quinze à vingt minutes d'agitation, la réaction s'amorce et devient de plus en plus vive; il y a élévation très notable de température. On arrête l'agitation s'il y a lieu, puis on la reprend jusqu'à ce que la réaction soit aussi complète que possible; il reste cependant toujours du sodium libre, et une prise du mélange, additionnée d'un peu d'eau, colore toujours en bleu le papier de tournesol.

On prolonge l'agitation pendant cinq ou six heures avec des intervalles de repos plus ou moins longs. Après ce laps de temps, la réaction est presque entièrement achevée. On ajoute alors 150 grammes d'eau environ, on agite vivement le mélange pendant quelques instants, puis on entraîne par un courant de vapeur d'eau.

Le dipropylmercure passe à la distillation mélangé de bromure de propyle et de carbures formés dans la réaction. On décante le liquide surnageant ainsi que l'huile plus dense, on réunit ces deux liquides, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille à la pression ordinaire. On sépare ainsi l'éther acétique, le bromure en excès, ainsi que l'hexane formé, puis, quand le thermomètre commence à monter au-dessus de 150° , on rectifie dans un petit ballon.

Par la rectification de 170 grammes provenant de 4 ou 5 opérations comme la précédente, on obtient les fractions suivantes :

30 gr. passant entre 179° et 185°

55 gr. passant entre 185° et 188°

68 gr. passant entre 188° et 191°

De plus, on constate que, dans ces deux dernières fractions, c'est autour de 189° que la portion distillée est la plus abondante. Le résidu de cette rectification contient un peu de bromure de mercurepropyle qui se prend en masse par refroidissement; par cristallisation dans l'alcool, on obtient un corps fusible à 135° se présentant en paillettes brillantes et identique à celui qui sera étudié plus loin.

Si, dans la préparation du mercurepropyle, on emploie l'iode de propyle, le rendement paraît un peu moindre; par contre, il se forme de l'iodure de mercure propyle (F. 113°) en

Substance : 1 gr. 124; $\text{CO}^2 = 4,0315$; $\text{H}^2\text{O} = 0,5012$; $\text{Hg} = 0,7829$.
Calculé pour $\text{HgC}^6\text{H}^{14}$; C = 25,17; H = 4,89; Hg = 69,93;
H = 4,89; trouvé pour 100 C = 25,02; H = 4,95; Hg = 69,65.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques du dipropylmercure ont surtout été étudiées par Cahours qui les décrit comme suit⁽²⁾ :

quantité plus grande que celle observée dans le cas précédent pour le bromure de mercure propyle.

Propriétés physiques. — Le dipropylmercure ou propide mercurique de Cahours est un liquide limpide incolore, très fortement réfringent et d'une densité élevée $d_0 = 2,046$. Son odeur est forte et caractéristique. Sa saveur, d'abord fade comme celle de l'huile de vaseline, devient peu à peu métallique et désagréable. Dans le vide, il distille vers 82° - 86° sous 25 mm. A la pression ordinaire, son point d'ébullition est de 189° ; cette distillation s'effectue régulièrement lorsqu'on opère sur des quantités ne dépassant pas 100 à 200 grammes; mais, avec des quantités supérieures, on risque de décomposer partiellement le produit.

Le dipropylmercure est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les divers solvants organiques. Dans l'alcool à 90° , sa solubilité est d'environ 1 pour 3 en volumes à l'ébullition, et d'environ 1 pour 12 à la température de 20° . Dans l'éther, le dipropylmercure se dissout à volumes égaux aux environs de 36° et seulement dans 12 parties de solvant à 15° .

Analyse. — *Dosage simultané du mercure, du carbone et de l'hydrogène.* J'ai employé la méthode décrite en 1914 par Grignard⁽¹⁾.

Substance : 1 gr. 0913; $\text{CO}_2 = 1,124$; $\text{H}_2\text{O} = 0,498$; $\text{Hg} = 0,7582$.
Calculé pour HgC_3H_4 ; C = 25,17; H = 4,89; Hg = 69,93;
H = 4,89; trouvé pour 100 C = 25,02; H = 4,95; Hg = 69,65.

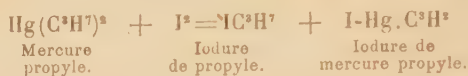
Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques du dipropylmercure ont surtout été étudiées par Cahours qui les décrit comme suit⁽²⁾ :

« L'iode agit avec une grande énergie sur le mercure propyle,
« chaque fragment de ce corps produit en arrivant au contact du
« liquide le bruit d'un fer rouge qui plonge dans l'eau. La cou-
« leur de l'iode disparaît immédiatement et le liquide se prend
« par le refroidissement en une bouillie d'écailles blanches
« qu'on peut purifier en les faisant redissoudre dans l'alcool
« bouillant et en abandonnant la liqueur à un refroidissement

1. GRIGNARD et ABELMANN: *Ass. franç. pour l'avanc. Sc.*, Le Havre (1914), Notes et mémoires, p. 251-252; *Bull. soc. chim.* (4), t. XIX, p. 23 (1916).

2. Aug. CAHOURS: *C. R. Ac. Sc.*, t. 76, p. 135, 749.

« très lent. Il se dépose alors des écailles brillantes, d'aspect
« nacré, qui répandent une odeur désagréable (p. 135).



« Double-t-on la proportion d'iode, la matière nacrée dispa-
« rait et se trouve remplacée par de l'iodure de mercure, tout le
« propyle passe en ce cas à l'état d'iode. On a :



Le brome se comporte avec le propylmercure de la même
manière que l'iode et donne un produit dont l'apparence est la
même (p. 749).

Une solution aqueuse de brome se décolore instantanément au
contact du mercurepropyle en donnant naissance aux mêmes
lamelles brillantes (p. 135).

Par ébullition du mercurepropyle avec des solutions con-
centrées d'HCl, HBr, HI, il se dégage du propane et l'on obtient
le chlorure, le bromure, l'iode de mercurepropyle.

L'acide sulfurique concentré et l'acide azotique faible
attaquent le dipropylmercure à douce chaleur et donnent nais-
sance à des sels cristallisant en paillettes nacrées.

L'acide acétique cristallisable réagit promptement en vase
clos sur le dipropylmercure à la température du bain-marie,
avec formation d'hydrure de propyle et d'acétate de mercure-
propyle qui se dépose par refroidissement en magnifiques tables.

Le zinc ou l'aluminium en feuilles minces chauffés vers 120°
en tubes scellés avec du mercurepropyle, déplacent le mercure
et donnent naissance respectivement au zinc-propyle et à l'alu-
miniumpropyle (p. 135).

Telles sont les diverses réactions examinées par Cahours. J'ai,
pour ma part, étudié quelques autres réactions caractéristiques
des composés organiques du mercure.

Action des sels mercuriques. — Lorsqu'on mélange en propor-
tions équimoléculaires des solutions alcooliques chaudes de
chlorure ou de bromure mercurique avec une solution alcoo-
lique tiède de dipropylmercure, il y a formation du dérivé
halogéné du mercurepropyle suivant l'équation :



La réaction est moins nette avec l'iodure mercurique et presque nulle avec le cyanure de mercure.

Action des anhydrides d'acides. — En chauffant vers 120° en proportions équimoléculaires, le dipropylmercure et l'anhydride acétique, il y a formation de méthylpropyleétone et d'acétate de mercurepropyle qui, recristallisé dans très peu d'alcool, fond à 57°-58°.

Action du nitrate d'argent. — En chauffant à l'ébullition des solutions alcooliques de dipropylmercure et de nitrate d'argent, il y a réduction avec formation de mercure libre et de nitrate de mercurepropyle.

§ 2. — HYDRATE DE MERCURE *n*-PROPYLE.



$$\text{P.M.} = 260$$

Cet hydrate a déjà été préparé par Cahours qui l'obtenait par action de AgOH sur l'iodure correspondant. Voici les indications données à ce sujet par cet auteur :

« L'oxyde d'argent, délayé dans une petite quantité d'eau, réagit rapidement à chaud sur l'iodure de mercurosopropyle. On obtient ainsi de l'iodure d'argent et de l'oxyde de mercurosopropyle qui se dissout dans l'eau à laquelle il communique des propriétés alcalines très prononcées. L'évaporation de cette liqueur fournit une masse visqueuse, qui, abandonnée sous une cloche, à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique concentré, laisse déposer des cristaux. »

Les solutions de cet hydrate traitées par les acides halogénés ainsi que par les oxyacides minéraux ou organiques ont fourni à Cahours des précipités pulvérulents blancs qu'on peut recristalliser dans l'alcool dilué et qui constitue les sels de mercurepropyle.

J'ai préparé à mon tour, l'hydrate de mercurepropyle, par la même méthode, mais en traitant le chlorure ou le bromure de mercurepropyle par l'oxyde d'argent humide.

Je n'ai pas cherché à isoler l'hydrate cristallisé obtenu par

Cahours, mais j'ai utilisé directement la solution d'hydrate ainsi réalisée pour la préparation des divers sels halogénés ci-dessous décrits et d'un acétate fusible à 57° et identique à celui signalé dans la page précédente. La solution d'hydrate de mercure propyle est fortement alcaline et elle présente une saveur métallique très prononcée. Les réducteurs la décomposent avec mise en liberté de mercure métallique.

§ 3. — SELS HALOGÉNÉS.

Les principaux sels halogénés de mercurepropyle ont été préparés par Cahours qui les a obtenus par action des halogènes ou des hydracides sur le dipropylemercure, ou encore en saturant par un hydracide une solution d'hydrate de mercurepropyle.

Ces produits que Cahours désigne sous les noms de chlorure, bromure et iodure de mercuriosopropyle⁽¹⁾ sont décrits par cet auteur comme de magnifiques écailles blanches et brillantes d'apparence nacréée.

J'ai repris cette étude en vue de préciser les caractères et les constantes physiques de ces composés, non indiqués par Cahours.

Chlorure de mercurepropyle.



P.M. = 278,5

Le chlorure de mercurepropyle se prépare facilement par addition d'une solution alcoolique de sublimé à une solution alcoolique de mercurepropyle. Il se forme une bouillie d'écailles blanches, nacréées, douées d'une odeur désagréable. Ce corps, recristallisé dans l'alcool, est fusible à 143°. Il est soluble dans 15 parties d'alcool bouillant et dans 22 parties d'alcool froid.

Dosage du mercure (méthode⁽²⁾ de François) :

Trouvé Hg pour 100 = 71,49; calculé pour $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClHg}$ 71,81.

1. *Loco citato.*

2. FRANÇOIS : *Journ. de Ph. et de Ch.*, février 1920, 7^e série, 24, p. 88.

Dosage de Cl (précipitation directe à l'état de AgCl) :

Poids de la substance : 1,228

Ag Cl obtenu = 0,6301.

	RÉSULTATS POUR 100	
	Trouvé	Calculé pour C^3H^7HgCl
Cl.	12,69	12,75

Bromure de mercurepropyle.

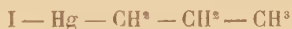


P.M. = 323

Le brome, agissant sur le mercurepropyle, fournit des paillettes solubles dans l'alcool chaud, peu solubles à froid. On obtient le même produit en mélangeant des solutions alcooliques de mercurepropyle et de bromure mercurique.

Enfin ce dernier se forme comme produit secondaire dans la préparation du dipropylmercure par action de l'amalgame de sodium sur le bromure de propyle. Après recristallisation dans l'alcool, le bromure de mercurepropyle forme des paillettes fusibles à 135° très solubles dans le benzène. Le dosage du brome à l'état d'AgBr fournit 24,19 pour 100 au lieu du chiffre théorique 24,76.

Iodure de mercurepropyle.



P.M. = 370

Comme le bromure, ce sel se forme dans la préparation du dipropylmercure quand on emploie l'iodure de propyle pour la réaction. On le prépare régulièrement en mêlant une solution alcoolique de mercurepropyle et une solution alcoolique d'iode en quantité théorique. L'iode se décolore et il se forme rapidement des lamelles blanches.

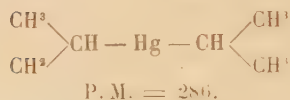
L'iodure de mercurepropyle est très soluble dans l'éther, un peu moins dans le benzène. Assez soluble dans l'alcool bouillant, il l'est très peu dans l'alcool froid (0,95 pour 100). Recristallisé dans un de ces solvants il fond à 113°.

CHAPITRE II

Diisopropylmercure et ses dérivés.

§ 1. — DIISOPROPYLMERCURE.

Syn. : *Mercreisopropyle*.



Le diisopropylmercure n'a pas encore été jusqu'ici obtenu par les méthodes usuelles de préparation des composés organiques. Dans la réduction électrolytique de l'acétone en milieu sulfurique avec une cathode de mercure, Tafel a obtenu en petites quantités un produit volatil qui pourrait être le diisopropylmercure. Ce produit n'a pas été identifié, bien qu'il eût suffi d'en mélanger une dizaine de centigrammes avec une solution alcoolique de sublimé pour obtenir le chlorure de mercure-isopropyle, composé bien caractéristique et fusible à 97°.

Préparation du diisopropylmercure. — Pour préparer le diisopropylmercure, on fait agir, suivant la méthode de Frankland, l'amalgame de sodium sur le bromure d'isopropyle en suivant un mode opératoire en tous points semblable à celui qui a été décrit, quelques pages plus haut, pour le dipropylmercure.

Dans un flacon résistant, pouvant être placé sur un appareil à agitation et relié à un réfrigérant à reflux, on introduit 2 kil. 720 d'amalgame de sodium à 7 ‰, puis en plusieurs additions successives 123 grammes de bromure d'isopropyle additionné de 13 grammes d'éther acétique bien sec. Après un quart d'heure d'agitation, la masse s'échauffe ; vers la deuxième

heure, l'intensité de la réaction est maxima et on doit interrompre l'agitation. On reprend celle-ci lorsqu'on fait de nouvelles additions de bromure d'isopropyle. Après une dizaine d'heures on ajoute 100 cm³ d'eau et on entraîne à la vapeur. Le produit séché sur du chlorure de calcium est distillé. On sépare à la pression ordinaire l'éther acétique et le bromure en excès. Vers 85°, on voit le liquide se troubler par mise en liberté de mercure métallique en fine poussière grise, ce qui tient à ce que le mercureisopropyle est très peu stable et se décompose par le chauffage. Il est donc nécessaire d'introduire le produit dans un petit ballon et de terminer la rectification dans le vide.

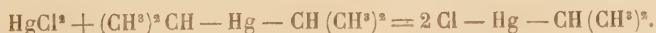
Le produit distille presque totalement à 75-77° sous une pression de 25 millimètres. Nous avons vu que le mercurepropyle passe dans les mêmes conditions de pression à 82-86°, c'est-à-dire 8° plus haut environ. Les rendements sont inférieurs au rendement constaté pour le mercurepropyle : on n'obtient ici en produit pur que 8 à 10 % du rendement théorique.

Propriétés physiques — Le diisopropylmercure est un liquide limpide incolore, très fortement réfringent et d'une densité élevée. Son odeur est plus douce et moins désagréable que celle de son isomère non ramifié, mais sa saveur est identique. Comme nous l'avons signalé plus haut, il ne peut être distillé que dans le vide ; il bout régulièrement à 75-77° sous 25 millimètres. Sa densité à 0° est de 2,05.

Dosage simultané du mercure, du carbone et de l'hydrogène (Méthode de Grignard). — Substance : 1,2281 ; CO₂ = 1,1113 ; H₂O = 0,5519 ; Hg = 0,8526. Trouvé pour 100 : C = 24,67 ; H = 4,99 ; Hg = 69,42. Calculé pour C₆H₁₄Hg, pour 100 : C = 25,17 ; H = 4,89 ; Hg = 69,93.

Propriétés chimiques. — Le diisopropylmercure réagit avec les halogènes et avec les hydracides en donnant les dérivés halogénés du mercureisopropyle X — Hg — CH — (CH₃)₂ en même temps qu'il y a respectivement formation d'halogéné secondaire CH₃ — CHX — CH₃ et de propane.

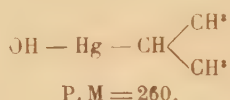
La formation des halogénés du mercureisopropyle s'effectue plus régulièrement et d'une façon totale en faisant réagir le dérivé organo-mercureique sur un sel halogéné du mercure.



L'acide azotique attaque le mercureisopropyle avec production de sel mixte, puis, en poursuivant le chauffage, avec transformation totale en nitrate de mercure.

Le nitrate d'argent en solution alcoolique réduit le mercureisopropyle avec mise en liberté de mercure métallique.

§ 2. — HYDRATE DE MERCUREISOPROPYLE.



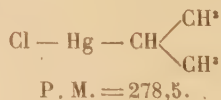
Cet hydrate a été préparé comme son isomère à l'aide de l'oxyde d'argent humide. Par une vive agitation en milieu aqueux, on détermine un contact suffisant pour produire la réaction. L'eau dissout l'hydrate formé qui lui communique une réaction nettement alcaline.

La solution de cet hydrate traitée par les acides m'a servi à préparer quelques-uns des sels de mercureisopropyle ci-dessous décrits. Avec divers autres acides ($\text{H}^{\bullet}\text{S}$, CNH et $\text{CH}^{\bullet}\text{CO}^{\bullet}\text{H}$), j'ai obtenu les sels correspondants : le sulfure qui fond à 60° , le le cyanure fusible à 85° et l'acétate fusible à 95° .

§ 3. — SELS HALOGÉNÉS DU MERCUREISOPROPYLE.

Ces sels ont été préparés par double réaction entre le mercureisopropyle et les sels mercuriques, ou, mieux encore, par action des hydracides sur l'hydrate de mercureisopropyle. Ils sont solubles dans l'alcool, surtout à chaud, et presque insolubles dans l'eau.

Chlorure de mercureisopropyle.



Ce chlorure a été obtenu en mélangeant des solutions alcooliques équimoléculaires de sublimé et de mercureisopropyle.

On l'obtient plus pur en saturant par l'acide chlorhydrique une solution d'hydrate de mercure isopropyle préparée à partir du bromure.

Il est constitué non plus comme son isomère par des paillettes nacrées, mais par des fines et longues aiguilles, qui s'enchevêtrent et se brisent à la dessiccation. Ces aiguilles sont fusibles à 97°. Elles sont solubles dans 12 parties d'alcool bouillant et dans 57 parties d'alcool froid.

Dosage : a) Dosage de mercure (méthode de François).

Trouvé : Hg % 71,25; calculé pour $C^3H^7ClHg = 71,81$.

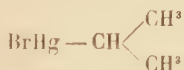
b) Dosage du chlore : précipitation directe à l'état de AgCl).

Poids de la substance : 1,1545

AgCl obtenu (lavé plusieurs fois à l'eau bouillante) = 0,5795

	RÉSULTATS POUR 100	
	Trouvé	Calculé pour C^3H^7HgCl
Cl	12,41	12,75

Bromure de mercureisopropyle.



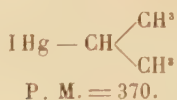
P. M. = 323.

Ce composé a été obtenu en mélangeant des solutions alcooliques de mercureisopropyle et de bromure mercurique. On fait recristalliser dans l'alcool.

Le bromure de mercureisopropyle forme de fines aiguilles fusibles à 98° assez solubles dans l'alcool bouillant et peu solubles dans l'alcool froid (0 gr. 25 pour 100).

A froid, le benzène et l'éther les dissolvent assez bien.

Iodure de mercureisopropyle.



Ce composé a été préparé en saturant par l'acide iodhydrique l'hydrate correspondant décrit quelques pages plus haut.

Recristallisé dans l'alcool il forme des paillettes incolores fusibles à 125°.

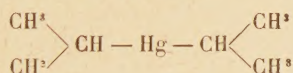
Sa solubilité, à froid, dans l'alcool à 95° est de 0,40 pour 1000.

Il est très soluble dans le benzène à froid. A la lumière et par la chaleur ce sel s'altère par mise en liberté de mercure et devient de plus en plus noir.

CONCLUSIONS

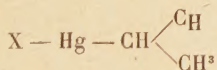
Les radicaux aliphatiques secondaires, notamment le radical isopropyle, peuvent, par la classique méthode de Frankland, se fixer sur le mercure de la même façon que les radicaux secondaires hexahydroaromatiques en donnant des dérivés organomercuriques du type $R-Hg-R$.

Le mercureisopropyle



constitue le terme le plus simple de ces dérivés organomercuriques à radical carboné secondaire. On l'obtient, comme ses homologues, par action de l'amalgame de sodium sur le bromure correspondant. Il présente toutes les propriétés des dérivés organo-métalliques du mercure; il diffère de son isomère, le mercurepropyle, par son point d'ébullition qui est environ 8° plus bas et par sa stabilité moindre qui le rend non distillable à la pression ordinaire.

Au mercureisopropyle correspondent des dérivés organomercuriques mixtes du type



qui s'obtiennent comme leurs homologues non ramifiés et qui jouissent de propriétés semblables.

Il en est de même dans la série propylique normale dont les dérivés mixtes déjà étudiés par Cahours, mais insuffisamment décrits, présentent les mêmes caractéristiques générales. Quant

au mercurepropyle (dipropylmercure), ses constantes correspondent bien à celles données par Cahours en 1873 et non à celles décrites par Schtscherbakoff en 1881.

Les composés nouveaux décrits dans ce travail sont les suivants :

Diisopropylmercure (Mercureisopropyle).

Hydrate de mercureisopropyle.

Chlorure de mercureisopropyle.

Bromure de mercureisopropyle.

Iodure de mercureisopropyle.

Vu : bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

A. BÉHAL.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Vu :

P. APPELL.

Le Doyen de la Faculté,

H. GAUTIER.

